

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 87112289.1

51 Int. Cl. 4: **C01B 21/06**, **C01B 31/30**

22 Anmeldetag: 25.08.87

30 Priorität: 22.12.86 DE 3644057

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.06.88 Patentblatt 88/26

84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT LU NL

71 Anmelder: **VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE**  
**AKTIENGESELLSCHAFT**  
Berlin - Bonn Postfach 2468  
Georg-von-Boeselager-Strasse 25  
D-5300 Bonn 1(DE)

72 Erfinder: **Wilkening, Siegfried, Dr.-Ing.**  
Waldstrasse 17  
D-5305 Alfter-Oedekoven(DE)

74 Vertreter: **Müller-Wolff, Thomas, Dipl.-Ing.**  
**Vereinigte Aluminium-Werke AG**  
Georg-von-Boeselager-Strasse 25 Postfach  
2468  
D-5300 Bonn 1(DE)

54 Verfahren und Vorrichtung zur thermischen und/oder reduzierenden Behandlung von festen, körnigen und/oder agglomerierten Einsatzmaterialien.

57 Bei bekannten Verfahren zur kontinuierlichen thermischen Behandlung oder Reduktion von Stoffen werden die Grafitiegel in der Regel horizontal durch den Ofenraum geschoben, wobei die Tiegel indirekt beheizt werden. Die bei einer solchen Verfahrensweise erreichbare Temperatur ist begrenzt. Die Tiegel unterliegen erheblichem Verschleiß. Gleichzeitig ist der Energieverbrauch hoch. Das neue Verfahren und die entsprechende Vorrichtung sollen diese Nachteile vermeiden, und es erlauben, beliebige Temperaturumiveaus bis zu 3500°C mit einer frei wählbaren Aufheizgeschwindigkeit zu erreichen.

Die Grafitiegel werden in Form eines Stranges aufeinandergesetzt und vertikal von unten nach oben durch den Ofen geschoben. Die Beheizung des Tiegelstranges erfolgt durch direkte Widerstandserwärmung. Innerhalb des Ofenraumes wird der Tiegelstrang von im Gegenstrom fließendem, körnigem Kohlenstoffmaterial umgeben. Dieses dient zum Wärmeaustausch in oberer und unterer Ofenzone, zur Stromübertragung von den Elektroden auf den Strang und zur Wärmeisolation im Hochtemperaturbereich des Ofens. Über die Stromstärke und die Geschwindigkeiten des Tiegelstranges und des Kohlenstoffmaterials kann eine exakte Regelung der Temperatur erfolgen.

Kontinuierliche Herstellung von Carbiden, Nitriden oder Boriden.

EP 0 272 377 A2

# Verfahren und Vorrichtung zur thermischen und/oder reduzierenden Behandlung von festen, körnigen und/oder agglomerierten Einsatzmaterialien.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen und/oder reduzierenden Behandlung von festen, körnigen und/oder agglomerierten Einsatzmaterialien bei Temperaturen bis zu 3500 °C in einer zu einer Kette verbundenen Grafittiegel, die einen Ofenraum in vertikaler Richtung durchlaufen.

Gegenstand des Verfahrens ist insbesondere die kontinuierliche Herstellung von Carbiden und Nitriden des Bors, Aluminiums und Siliziums sowie die Herstellung der Carbide, Nitride und Boride der Übergangsmetalle der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems, nämlich der Elemente Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo und W. Das Verfahren erstreckt sich auch auf Mischungen der Carbide, Nitride und Boride der genannten Elemente. Ein weiteres bevorzugtes Ziel des Verfahrens ist die kontinuierliche Herstellung der erwähnten Carbide, Nitride und Boride durch carbothermische Reduktion aus ihren reinen Oxiden bzw. Oxidgemischen.

Es ist bekannt, Grafittiegel in geschlossener Kette durch Ofenräume zu schieben. Dabei wurde allgemein der horizontale Durchschub dem vertikalen vorgezogen. Die Tiegel werden nach den bekannten Verfahren indirekt beheizt und sind nicht von Koksgranulat umgeben. Eine solche Verfahrensweise hat folgende Nachteile: Erreichbare Temperaturhöhe und anwendbare Tiegelgröße sind begrenzt. Die Grafittiegel müssen unter Schutzatmosphäre gehalten und durch Schleusen ein- und ausgefahren werden. Trotzdem leiden sie unter erhöhtem Verschleiß. Für die indirekte Tiegelbeheizung und ungeschützte Wärmeabstrahlung wird viel Energie benötigt. Außerdem wird die Abkühlwärme der Tiegel und Charge nicht für ihre Aufheizung genutzt.

Aufgabe der Erfindung ist es, die beschriebenen Nachteile zu vermeiden und ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur thermischen und/oder reduzierenden Behandlung von festen, körnigen und/oder agglomerierten Einsatzmaterialien, insbesondere zur kontinuierlichen Erzeugung hochschmelzender refraktärer Carbide, Nitride und Boride anzugeben, das eine frei wählbare Aufheizgeschwindigkeit auf beliebige Temperaturniveaus erlaubt, die je nach Art des herzustellenden Materials bevorzugt zwischen 1500 und 3000 °C liegen. Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch die in den Patentansprüchen angegebenen Merkmale.

Zu den signifikanten Merkmalen des erfindungsgemäßen Verfahrens zählt nicht allein die kontinuierliche Durchführung verschiedener Hochtemperatur-Reduktionsprozesse mit festen Austragsprodukten, sondern vor allem die beträchtliche Energieeinsparung für die Gewinnung der in Rede stehenden Carbide, Nitride und Boride, die große Umweltfreundlichkeit des Verfahrens mit äußerst niedrigen Emissionswerten bei vergleichsweise geringem technischem Aufwand, die gute Regelung und Konstanthaltung der hohen Temperaturen oberhalb 2000 °C sowie die Erzeugung eines wertvollen Hochtemperatur-Kokskalzinats als Nebenprodukt.

Das Prinzip des Verfahrens besteht im wesentlichen darin, daß aufeinandergesetzte Grafittiegel in Form eines Stranges in vertikaler Richtung von unten nach oben durch einen Ofen geschoben werden. Diesem Strang wird durch Grafitelektroden im oberen und unteren Teil des Ofens Strom zugeführt, der den Strang überwiegend durchfließt und ihn auf diese Weise durch Widerstandswärme erhitzt. Der Tiegelstrang ist innerhalb des Ofenraumes von einem granularen Koksmaterial umgeben, das sich in entgegengesetzte Richtung zum Strang von oben nach unten bewegt. Das Koksmaterial erfüllt dreierlei Funktionen; Es dient dem Wärmeaustausch in der oberen und unteren Ofenzone, es überträgt den Strom gleichmäßig von den oberen und unteren Stromzuführungselektroden auf den Tiegelstrang und es stellt im mittleren Hochtemperaturabschnitt des Ofens ein temperaturresistentes Wärmeisolationmaterial dar.

Die Ausgangsstoffe, z.B. Mischungen aus Oxid und Reduktionskohlenstoff, werden in die Grafittiegel gefüllt. Die Tiegel mit den Reaktanden werden unterhalb des Ofens an den Strang angesetzt. Die Tiegel mit den Produkten werden oberhalb des Ofens vom Strang abgenommen.

Das Verfahren sei anhand der Figuren 1 und 2 näher erläutert. Fig. 1 zeigt als Ausführungsbeispiel im Vertikalschnitt einen Hochtemperaturreaktor zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Grafittiegel 1 sind zu dem vertikalen Strang 2 zusammengesetzt. Sie werden durch eine Hubvorrichtung 14 unterhalb des Ofens kontinuierlich nach oben bewegt. Beim Untersetzen eines neuen Tiegels wird der Strang kurzzeitig von einer Klammer 15 gehalten. Die Grafittiegel sind mit dem Reaktionsgemisch 3 oder dem thermisch zu behandelnden Einsatzgut 3 gefüllt. Dem Tiegelstrang 2 entgegen durchfließt unter Schwerkrafteinwirkung ein körniges Kohlenstoffmaterial 4, z.B. Anthrazit oder Petrolkoks, den Ofenraum. Die Durchflußmenge an körnigem Kohlenstoffmaterial wird durch die Austragvorrichtung 16, z.B. durch Vibrationsrinnen, geregelt.

Der Tiegelstrang 2 mit dem Einsatzgut 3 und die Kokskörnung 4 durchwandern die vier Zonen I, II, III und IV des Ofens. In der Wärmeaustauschzone III werden die Grafittiegel 1 und die Charge 3 durch das

hocherhitzte Koksgranulat 4 vorgewärmt. In der mittleren Reaktionszone II werden die höchsten Temperaturen erreicht. Der Heizstrom wird auf die Tiegelstrang 2 in den Stromübertragungszonen IV<sub>1</sub> und IV<sub>2</sub> zugeführt. In der Wärmeaustauschzone I wird der Tiegelstrang 2 durch die oben kalt aufgegebene Kokskörnung 4 abgekühlt. Die Austrittstemperatur der Tiegel 1 liegt unter 400 °C, so daß für den

5 Tiegelinhalt keine Oxidationsgefahr in der Luft besteht. Die beabsichtigte Reaktion, z.B. die Reduktion der Oxide zu ihren Carbiden, vollzieht sich in der Hochtemperaturzone II. Das Reaktionsgas CO entweicht durch die etwas poröse Grafitiegelwandung. In der Wärmeaustauschzone I gelangt das Reaktionsprodukt unter geschützten Bedingungen, d.h. in reduzierender Atmosphäre zur Abkühlung.

Der elektrische Strom (Wechsel- oder Gleichstrom) wird über die oberen Elektroden 5 und die unteren

10 Elektroden 6 zu bzw. abgeführt. Das Ofengehäuse besteht aus einem wassergekühlten Stahlmantel 7 und einer feuerfesten Auskleidung 8. Die Wärmeaustauschzonen I und III sind im Durchmesser, wie aus Fig. 1 ersichtlich, enger gehalten als die mittleren Hochtemperatur- und Erhitzungsabschnitte II und IV. Stromstärke, Durchschubgeschwindigkeit des Tiegelstranges und Durchflußmenge des körnigen Kohlenstoffmaterials sind die variablen Betriebsparameter und bestimmen die maximale Temperaturhöhe und Verweilzeit des

15 Einsatzgutes. Die Grafitiegel sind in der Regel für eine Vielzahl von Durchläufen verwendbar.

Fig. 2 stellt eine Variante des gemäß Fig. 1 beschriebenen Verfahrens dar. Die Grafitiegel 9 enthalten Böden 10 mit den Löchern. Die Grafitiegel mit Lochboden 10 eröffnen die Möglichkeit, die Innenräume der Tiegel 9 über die gesamte Stranglänge mit einem Gas zu durchspülen. Die Gaseinleitung in den

20 Tiegelstrang wird in der Weise bewerkstelligt, daß sich der jeweils unterste Grafitiegel 11 auf einen dem Tiegelboden angepaßten hohlen Stahluntersatz 12 stützt, der an eine Gasversorgung 13 angeschlossen ist. Wird beispielsweise Stickstoff eingeleitet, können bei entsprechender Bemessung des Reduktionskohlenstoffes Nitride oder Carbonitride erzeugt werden. Ein gewisser stickstoffüberschuß sorgt dafür, daß die Nitride auch in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre abkühlen. Die Spülung des Tiegelstranges mit einem Edelgas, beispielsweise mit Argon, wird vorgesehen, wenn eine Reoxidation empfindlicher Produkte vermieden oder

25 spezielle Carburierungs- oder Sinterprozesse durchgeführt werden sollen. Eine Begasung der Tiegelinnenräume mit einem von unten eingeleiteten Reaktions- oder Edelgas setzt voraus, daß das Einsatzgut umoder durchströmbar ist, z. B. in stückiger oder grobkörniger Form in die Tiegel gegeben wird. Eine präzise Fertigung der ineinandergeschachtelten Grafitiegel, der Gewichtsdruck in der Säule und die freie Ausrichtbarkeit des Tiegelstranges verhindern, daß nennwerte Mengen des Spülgases aus dem Stranginnenraum seitlich entweichen.

30

Im folgenden sind als Beispiele einige Umsetzungen angegeben, die in dem erfindungsgemäßen Reaktor erfolgreich durchgeführt wurden:

35

40

45

50

55

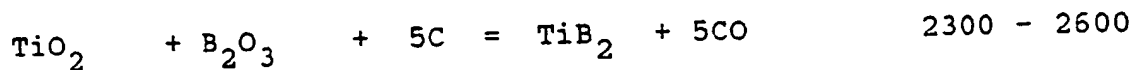
## Carbothermische Reduktion mit Carbidbildung

					Temperaturbereich °C
5					
	$2B_2O_3$	+ 7C	= $B_4C$	+ CO	2000 - 2200
	$2Al_2O_3$	+ 9C	= $Al_4C_3$	+ 6CO	1900 - 2100
10	$SiO_2$	+ 3C	= SiC	+ 2CO	1900 - 2100
	$TiO_2$	+ 3C	= TiC	+ 2CO	2700 - 3200
	$ZrO_2$	+ 3C	= ZrC	+ 2CO	2800 - 3300
15	$WO_3$	+ 4C	= WC	+ 3CO	2300 - 2500

## Carbothermische Reduktion mit Nitridbildung

20	$B_2O_3$	+ 3C	+ $N_2$	= 2BN	+ 3CO	2300 - 2500
	$Al_2O_3$	+ 3C	+ $N_2$	= 2AlN	+ 3CO	1900 - 2100
	$3SiO_2$	+ 6C	+ $2N_2$	= $Si_3N_4$	+ 6CO	1700 - 1800
25	$2TiO_2$	+ 4C	+ $N_2$	= 2TiN	+ 4CO	2500 - 2700
	$2ZrO_2$	+ 4C	+ $N_2$	= 2ZrN	+ 4CO	2500 - 2700

## Carbothermische Reduktion mit Boridbildung



## Carburierung + Sinterung



Zur Messung der Temperaturen in den Grafitteigeln wurde ein Indikatormaterial durch den Vertikalstrang hindurchgeschickt. Das Indikatormaterial besteht aus kalzinierem Petrolkoks der Kornfraktion 2 - 4 mm. An dem Petrolkoks wurde in separaten Laborversuchen die Abhängigkeit seines spezifischen elektrischen Widerstandes von der Temperaturbehandlung ermittelt. An dem Indikatormaterial Petrolkoks wird also nach dem Versuch der spezifische elektrische Widerstand gemessen und aus der vorhandenen Eichkurve die zugehörige Temperatur abgelesen.

## Ansprüche

1. Verfahren zur thermische und/oder reduzierenden Behandlung von festen, körnigen und/oder agglomerierten Einsatzmaterialien bei Temperaturen bis zu 3500 °C in einer zu einer Kette verbundenen Grafitteigeln, die einen Ofenraum in vertikaler Richtung durchlaufen, dadurch gekennzeichnet, daß das Einsatzmaterial in einem elektrisch direkt beheizten Vertikalstrang aus aufeinandergesetzten Grafitteigeln erhitzt wird, wobei sich die Grafitteigeln von unten nach oben durch mehrere Ofenzonen bewegen und von einem im Gegenstrom fließenden körnigem Kohlenstoffmaterial umgeben werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Grafittiegel in Bewegungsrichtung folgende Ofenzonen durchlaufen:  
 Zone für den Wärmeaustausch zwischen erhitztem, körnigem Kohlenstoffmaterial und den kalten, aufzuheizenden Grafittiegeln,  
 5 Zone der direkten Stromerhitzung mit Stromübertragung von den Elektroden über das Koksgranulat auf die Grafittiegel,  
 Zone für den Wärmeaustausch zwischen den erhitzten, abzukühlenden Grafittiegeln und der kalt aufgegebenen Kokskörnung.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das in der  
 10 Reaktionszone entweichende Reaktionsgas durch die poröse Grafittiegelwandung entweicht und nach oben aus dem Strom des körnigen Kohlenstoffmaterials abgezogen wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung durch Wahl der Stromstärke, der Durchschubgeschwindigkeit des Tiegelstranges und der Durchflußmenge des körnigen Kohlenstoffmaterials geregelt wird.
- 15 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Tiegelreaktionsgase von unten nach oben in vertikaler Richtung durch den Strang geleitet werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Tiegelinnenräume mit einem Edelgas zur Vermeidung von Oxidation gespült werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in den Tiegeln  
 20 eine carbothermische Reaktion folgender Stoffe stattfindet:

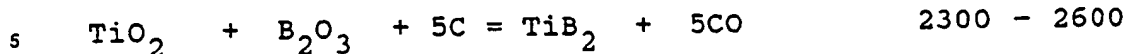
		Temperaturbereich °C
25	$2B_2O_3 + 7C = B_4C + CO$	2000 - 2200
	$2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO$	1900 - 2100
	$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$	1900 - 2100
30	$TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$	2700 - 3200
	$ZrO_2 + 3C = ZrC + 2CO$	2800 - 3300
	$WO_3 + 4C = WC + 3CO$	2300 - 2500

- 35 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in die Tiegel ein stückiges oder grobkörniges Einsatzgut folgender Stoffe eingefüllt wird:

		Temperaturbereich °C
40	$B_2O_3 + 3C + N_2 = 2BN + 3CO$	2300 - 2500
	$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO$	1900 - 2100
45	$3SiO_2 + 6C + 2N_2 = Si_3N_4 + 6CO$	1700 - 1800
	$2TiO_2 + 4C + N_2 = 2TiN + 4CO$	2500 - 2700
	$2ZrO_2 + 4C + N_2 = 2ZrN + 4CO$	2500 - 2700,

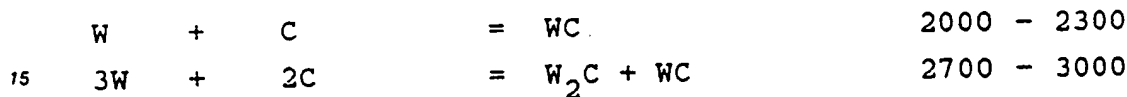
- 50 wobei der Stickstoff die Tiegel von unten nach oben in vertikaler Richtung durchströmt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Nitriden oder Carbonitriden in der Abkühlzone der Grafittiegel ein Stickstoffüberschuß in den Tiegeln aufrechterhalten wird.
- 55 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in den Tiegeln eine Boridbildung nach folgender Gleichung erfolgt:

Temperaturbereich  
°C



11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine gleichzeitige Carburierung und Sinterung in den Tiegeln nach folgenden Gleichungen erfolgt:

10 Temperaturbereich  
°C



12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in die Grafittiegel ein Indikatormaterial aus kalziniertem Petrolkoks der Kornfraktion 2-4 mm gegeben, dessen spezifischer elektrischer Widerstand nach dem Versuch gemessen und zur Temperatureinstellung verwendet wird.

13. Vorrichtung zur thermischen und/oder reduzierenden Behandlung von festen, körnigen und/oder agglomerierten Einsatzmaterialien bei Temperaturen bis zu 3500 °C in zu einer Kette verbundenen Grafittiegeln, die in einem aus mehreren Ofenzonen bestehenden Ofenraum in vertikaler Richtung angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Beheizung (1,9) in dem Vertikalstrang (2) durch seitlich am Umfang angeordnete, den Grafittiegelstrang nicht berührende Grafitelektroden (5, 6) erfolgt, die über ein körniges Kohlenstoffmaterial (4) mit den Grafittiegeln (1, 9) in elektrischem Kontakt stehen.

14. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (5, 6) in der mittleren Reaktionszone II des Ofenraums angeordnet sind und dieser im Durchmesser größer gehalten ist als die jeweils angrenzenden Wärmeaustauschzonen I bzw. III.

15. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchmesser der Wärmeaustauschzonen I bzw. III sich zu dem Durchmesser der Reaktionszone II verhalten wie 1:1,5 bis 1:2,5.

16. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Grafittiegel (9) mit einem Lochboden (10) versehen sind.

17. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der jeweils unterste Grafittiegel (11) auf einem dem Tiegelboden angepaßten hohlen Stahluntersatz (12) abgestützt ist, der an eine Gasversorgung (13) angeschlossen ist.

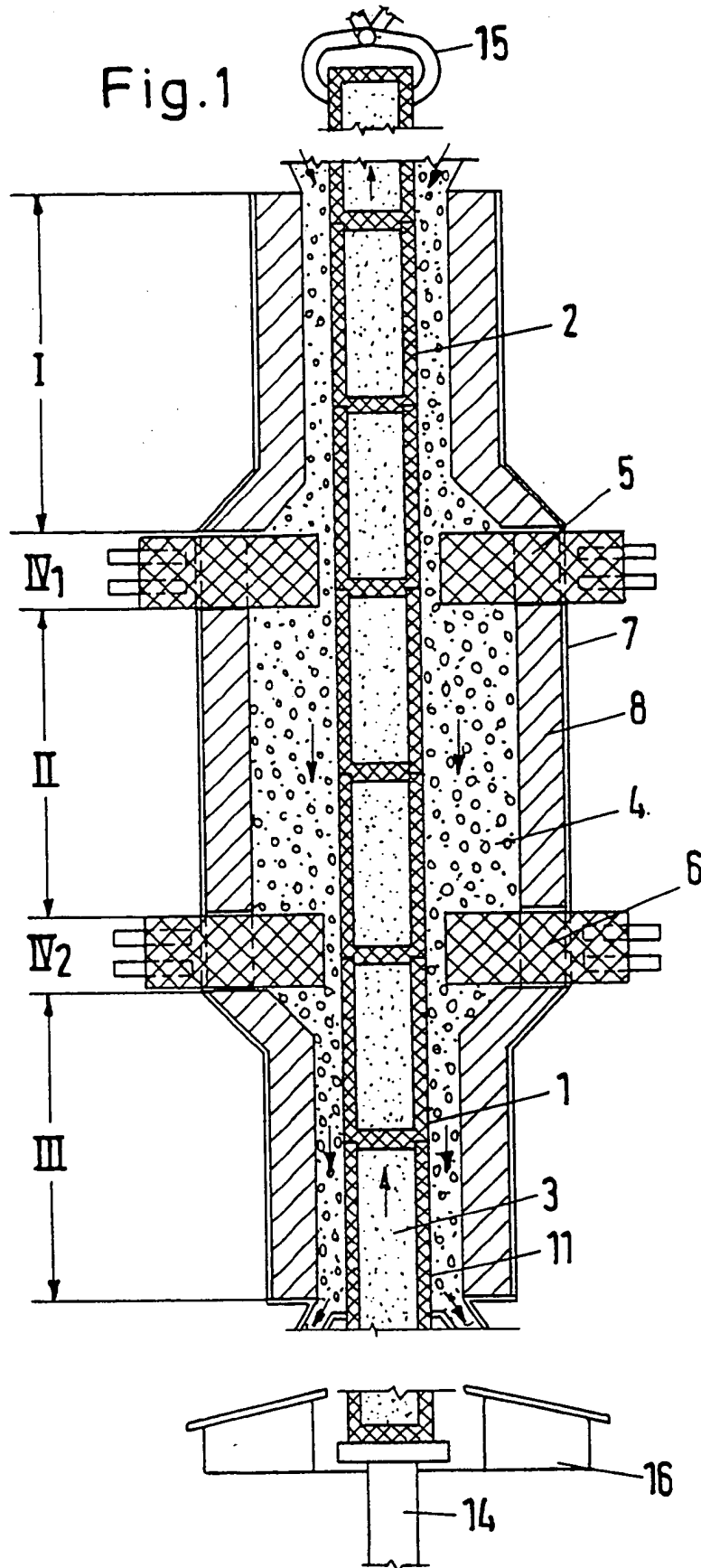
18. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Grafittiegel (1, 9) dicht ineinandergeschachtelt sind.

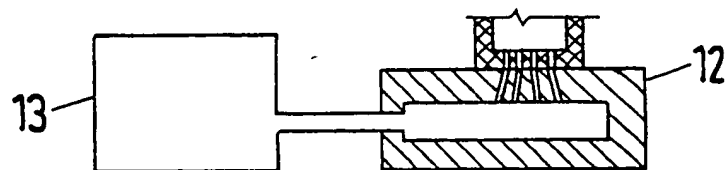
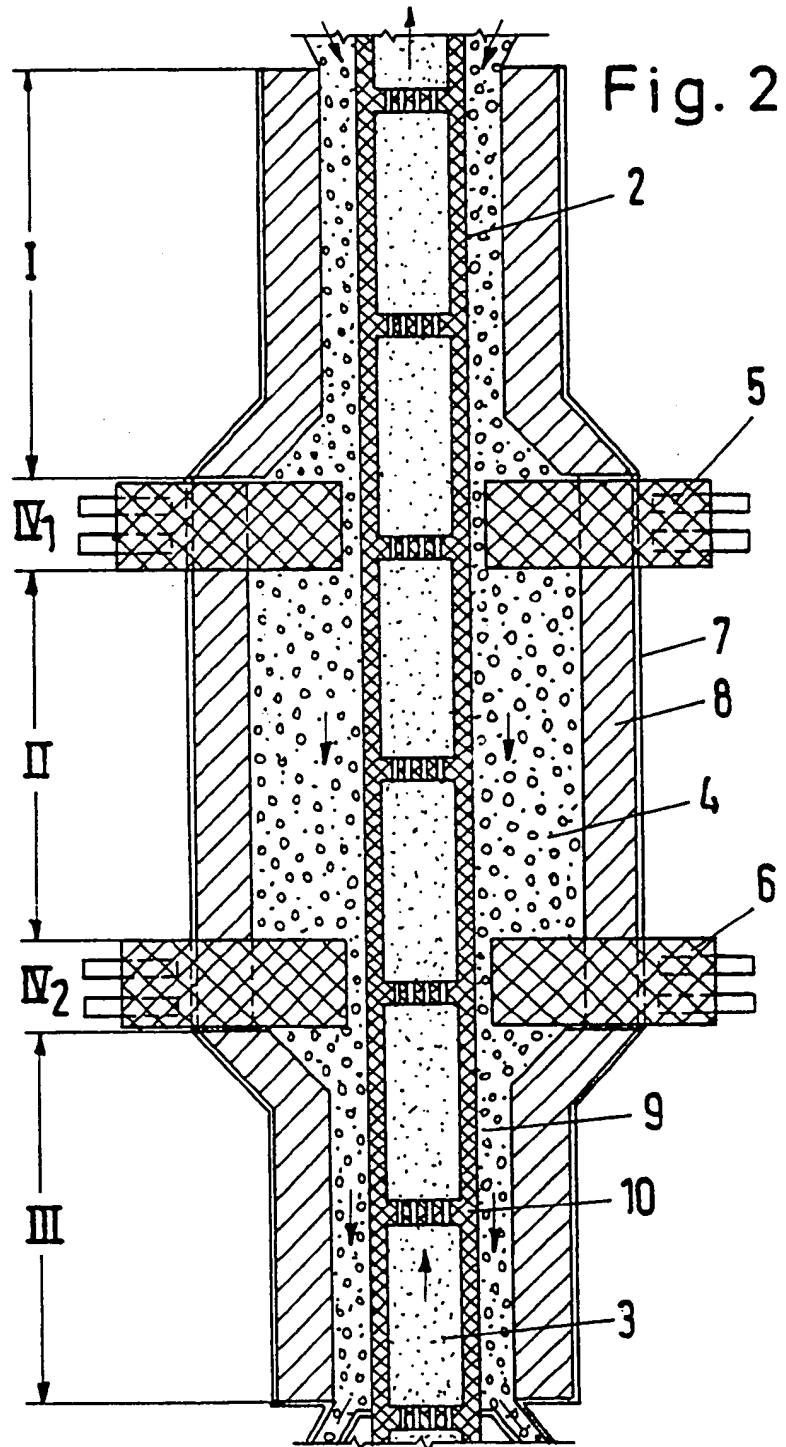
45

50

55

Fig.1







12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 87112289.1

51 Int. Cl.5: C01B 21/06, C01B 31/30

22 Anmeldetag: 25.08.87

30 Priorität: 22.12.86 DE 3644057

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.06.88 Patentblatt 88/26

84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT LU NL

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 30.05.90 Patentblatt 90/22

71 Anmelder: VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE  
 AKTIENGESELLSCHAFT  
 Berlin - Bonn Postfach 2468  
 Georg-von-Boeselager-Strasse 25  
 D-5300 Bonn 1(DE)

72 Erfinder: Wilkening, Siegfried, Dr.-Ing.  
 Waldstrasse 17  
 D-5305 Alfter-Oedekoven(DE)

74 Vertreter: Müller-Wolff, Thomas, Dipl.-Ing.  
 Vereinigte Aluminium-Werke AG  
 Georg-von-Boeselager-Strasse 25 Postfach  
 2468  
 D-5300 Bonn 1(DE)

54 Verfahren und Vorrichtung zur thermischen und/oder reduzierenden Behandlung von festen, körnigen und/oder agglomerierten Einsatzmaterialien.

57 Bei bekannten Verfahren zur kontinuierlichen thermischen Behandlung oder Reduktion von Stoffen werden die Grafittiegel in der Regel horizontal durch den Ofenraum geschoben, wobei die Tiegel indirekt beheizt werden. Die bei einer solchen Verfahrensweise erreichbare Temperatur ist begrenzt. Die Tiegel unterliegen erheblichem Verschleiß. Gleichzeitig ist der Energieverbrauch hoch. Das neue Verfahren und die entsprechende Vorrichtung sollen diese Nachteile vermeiden, und es erlauben, beliebige Temperaturniveaus bis zu 3500°C mit einer frei wählbaren Aufheizgeschwindigkeit zu erreichen.

Die Grafittiegel werden in Form eines Stranges aufeinandergesetzt und vertikal von unten nach oben durch den Ofen geschoben. Die Beheizung des Tiegelstranges erfolgt durch direkte Widerstandserwärmung. Innerhalb des Ofenraumes wird der Tiegelstrang von im Gegenstrom fließendem, körnigem Kohlenstoffmaterial umgeben. Dieses dient zum Wärmeaustausch in oberer und unterer Ofenzone, zur Stromübertragung von den Elektroden auf den Strang und zur Wärmeisolation im Hochtemperaturbereich des Ofens. Über die Stromstärke und die Geschwindigkeiten des Tiegelstranges und des Koh-

lenstoffmaterials kann eine exakte Regelung der Temperatur erfolgen.

Kontinuierliche Herstellung von Carbiden, Nitriden oder Boriden.

EP 0 272 377 A3